

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073522

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C23C 4/10

(21)Application number : 04-228378

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.08.1992

(72)Inventor : TAMURA HIROSHI  
MURACHI MIKIO

## (54) HEAT INSULATING THERMAL SPRAYING MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a thermal spraying material having superior heat insulating property and high coefficient of expansion by preparing a thermal spraying material having a composition consisting of specific amounts of one or more kinds among FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the balance ceramics other than these oxides.

CONSTITUTION: The thermal spraying material which has a composition consisting of, by weight,  $\geq 25\%$ , preferably  $\geq$  about 28%, in total, of at least one or more kinds among FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the balance ceramics Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-8wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) other than FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and is used for thermal spraying onto a member made of metal is prepared. When this thermal spraying material is thermally sprayed onto the member made of metal, a film practically free from peeling from a base material can be formed and thermal spraying cost can be reduced to half or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.10.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-17070

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.10.1999

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73522

(43) 公開日 平成 6 年(1994) 3 月15 日

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>

C 2 3 C 4/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-228378

(22) 出願日 平成 4 年(1992) 8 月27 日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 田村 央

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 村知 幹夫

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(54) 【発明の名称】 断熱性溶射材料

(57) 【要約】

【目的】 皮膜剥離の生じにくい溶射材料を提供する。

【構成】  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の少なくとも 1 種類以上から成る、もしくは、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を少なくとも 1 種類以上含み、その総含有量を 25 wt% 以上とし、残部が前記  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以外のセラミックから成ることを特徴とする溶射材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の少なくとも1種類以上から成る、金属製部材に溶射するための断熱性溶射材料。

【請求項2】  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を少なくとも1種類以上含み、その総含有量を25wt%以上とし、残部が前記 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以外のセラミックから成ることを特徴とする金属製部材に溶射するための断熱性溶射材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属製部材に耐熱性を付与するために溶射する、優れた断熱性及び、高い膨張率を有する溶射材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、ピストンおよびピストンヘッド等の内燃機関用部材は、高温状態で連続して使用されるため、耐熱性が要求される。従って、内燃機関用部材に、熱伝導率の低いセラミック材料を使用することが検討されてはいるが、まだ実用にはいたっていない。そこで現在、アルミニウム系合金、鋼材、鋳鉄、ニッケル系合金等の金属部材からなる内燃機関用部材の表面に、\*

\*熱伝導率の小さいセラミックを溶射することにより、前記金属部材に耐熱性を付与している。セラミック溶射皮膜を有する部材を、加熱-冷却を繰り返す条件下で使用すると、例えば、部材の熱膨張率が皮膜の熱膨張率よりはるかに大きい場合、皮膜は、部材の熱膨張に追従できず、部材から剥離してしまう。このため、溶射するセラミック材料は熱伝導率のみならず、熱膨張率も考慮する必要がある。

【0003】特開平3-223455号公報には、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  からなる溶射材料が開示されているが、この $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  は、セラミックの中で比較的高い熱膨張率を示し、かつ、熱伝導率が小さく断熱性に優れることから、溶射材料として広く利用されている。表1に耐熱溶射材料として用いられる、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  と、参考として、耐熱溶射材料として用いられる他のセラミック、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  の熱膨張率を示すが、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  の熱膨張率が最も高いことがわかる。

## 【0004】

## 【表1】

セラミック		被溶射材用金属	
材料	熱膨張率 ( $10^{-6}$ )	材料	熱膨張率 ( $10^{-6}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$9 \times 10^{-6}$	Al系耐熱材	11 ~ $14 \times 10^{-6}$
$\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$	$10 \times 10^{-6}$	鋼材、鋳鉄	12 ~ $14 \times 10^{-6}$
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$5 \times 10^{-6}$	Al系材料	19 ~ $24 \times 10^{-6}$

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、表1に示すように、各種被溶射材用金属（アルミニウム系材、鋼材、鋳鉄、ニッケル系耐熱材）の熱膨張率と $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  の熱膨張率の差には、まだ開きがある。そのため、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  を溶射皮膜として有した各種被溶射材用金属を、加熱-冷却を繰り返す条件下で使用すると、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  の溶射皮膜は、被溶射材用金属の熱膨張に追従できず、被溶射材から剥離してしまう。そこで本発明は、母材と溶射材料の熱膨張率の差を小さくすることにより、加熱

40 -冷却を繰り返す条件下で生じる母材からの皮膜の剥離を起こしにくくすることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の金属製部材に溶射するための耐熱性溶射材料は、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の少なくとも1種類以上から成る、もしくは、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を少なくとも1種類以上含み、その総含有量を25wt%以上とし、残部が前記 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以外のセラミックから成ることを特徴とする。

【0007】 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以外のセ

ラミックには、例えば、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $-8wt\%$   $Y_2O_3$ 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 等があげられる。

【0008】 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ の総含有量が $20wt\%$ 未満であれば、大きな熱膨張率が得られず、また、 $16wt\%$ 以上 $25wt\%$ 未満では強い皮膜強度が得られないため、 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ の総含有量を $25wt\%$ 以上さらに好ましくは $28wt\%$ 以上とする。

【0009】

【作用】溶射により得られた酸化鉄( $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ )の皮膜は、気孔を多く含む。この気孔は熱伝導率が小さいため、酸化鉄の溶射皮膜は断熱性を有することになる。また、酸化鉄の溶射皮膜は熱膨張率が高いため、金属性部材からなる被溶射部材との熱膨張率の差が小さく、加熱—冷却を繰り返す条件下においても、皮膜は、被溶射部材の熱膨張率に追従できる。

【0010】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を説明する。

(実施例1) 鑄鉄(熱膨張係数、 $6 \times 10^{-6} m/^{\circ}C$ )から成る直径 $30mm$ 、高さ $20mm$ の形状のテストピースを2個製造し、それぞれの頂面にショットブラスト処理を施した。ブラスト材には直径が $1200 \sim 1400 \mu m$ の焼成アルミナを用いた。次に、この処理面に $Fe_3O_4$ 粉末(粒度 $10 \sim 74 \mu m$ 、純度 $99\%$ )をブラズマ溶射し、厚さ $0.5mm$ の皮膜を形成した。

【0011】一方のテストピースの皮膜の外部を観察したところ、亀裂等の不具合は認められず、良好な皮膜であることが確認された。また、テストピースを縦に切断し、皮膜内組織を観察したところ、皮膜の界面および皮膜内には亀裂が認められず、良好な皮膜であることが確認された。皮膜内の気孔をボロシメータにて測定したところ、約 $13vol\%$ の多量の気孔が測定された。

【0012】次にもう一方の、テストピースを用いて、熱サイクル試験を行った。試験は皮膜面をガスバーナーで $800^{\circ}C$ まで加熱し、その後、水中にて冷却するサイクルを1サイクルとして、剥離が生じるまでのサイクル数を測定し、加熱—冷却を繰り返す条件下で使用した場合の耐久性を評価した。その結果を図1に示す。尚、最高を $500$ サイクルとして評価を終了させた。

(比較例1)  $Fe_3O_4$ 粉末の代わりに $ZrO_2$ 、 $-8wt\%$   $Y_2O_3$ 粉末を用いること以外は実施例1と同様の条件で、2個の鑄鉄製のテストピースの頂面のそれぞれに $ZrO_2$ 、 $-8wt\%$   $Y_2O_3$ の皮膜を形成した。一方のテストピースの皮膜の外部および内部を実施例1と同様に観察したところ、亀裂等の不具合は認められず、良

好な皮膜であることが確認された。皮膜内の気孔をボロシメータにて測定したところ、約 $8vol\%$ の多量の気孔が測定された。そして、実施例1と同様の条件で、もう一方のテストピースを用いて熱サイクル試験を行った。その結果を図1に示す。

【0013】図1からわかるように、実施例1のテストピース上の皮膜は、 $500$ サイクルでも剥離しなかったのに対し、比較例1の皮膜は $50$ サイクルで剥離してしまった。これより、従来用いられていた、 $ZrO_2$ 、 $-8wt\%$   $Y_2O_3$ より、 $Fe_3O_4$ を溶射して形成する皮膜の方が、加熱—冷却を繰り返す条件下で、鑄鉄との優れた接着力を示すことが確認された。

(実施例2)  $Fe_3O_4$ 粉末の代わりに $FeO$ を用いること以外は、実施例1と同様の条件で、2個の鑄鉄製のテストピースの表面のそれぞれに $FeO$ の皮膜を形成した。一方のテストピースの皮膜の外部および内部を実施例1と同様に観察したところ、亀裂等の不具合は認められず、良好な皮膜であることが確認された。皮膜内の気孔をボロシメータにて測定したところ、約 $13vol\%$ の多量の気孔が測定された。そして、実施例1と同様の条件で、もう一方のテストピースを用いて熱サイクル試験を行った。その結果、実施例1と同様、テストピース上の皮膜は、 $500$ サイクルでも剥離せず、 $FeO$ の溶射材料により形成された溶射皮膜も加熱—冷却を繰り返す条件下で、鑄鉄との良好な接着力を示すことが確認された。

(実施例3)  $Fe_3O_4$ 粉末の代わりに $Fe_2O_3$ を用いること以外は、実施例1と同様の条件で、2個の鑄鉄製のテストピースの表面のそれぞれに $Fe_2O_3$ の皮膜を形成した。一方のテストピースの皮膜の外部および内部を実施例1と同様に観察したところ、亀裂等の不具合は認められず、良好な皮膜であることが確認された。皮膜内の気孔をボロシメータにて測定したところ、約 $13vol\%$ の多量の気孔が測定された。そして、実施例1と同様の条件で、もう一方のテストピースを用いて熱サイクル試験を行った。その結果、実施例1と同様、テストピース上の皮膜は、 $500$ サイクルでも剥離せず、 $Fe_2O_3$ の溶射材料により形成された溶射皮膜も加熱—冷却を繰り返す条件下で、良好な接着力を示すことが確認された。

【0014】実施例1～3の溶射皮膜の熱膨張率を測定するために、各々から $\phi 10mm \times 20mm$ の試料を切り出した。熱膨張率は、 $2^{\circ}C/min$ の割合で昇温し、試料の伸びを測定し、これより算出した。その結果を表2に示す。

【0015】

【表2】

材 料	熱膨張率 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$15.6 \times 10^{-6}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$12.5 \times 10^{-6}$
$\text{FeO}$	$12.2 \times 10^{-6}$

【0016】表1と表2を比較してみると、実施例1～3の皮膜の方が大きな熱膨張率を示していることがわかる。

(実施例4) Ni系合金 (Ni-14wt%Cr-6wt%Fe) から成る直径30mm、高さ20mmの形状のテストピースを2個製造し、それぞれの頂面にショットブラスト処理を施した。ブラスト材には直径が1200～1400 $\mu\text{m}$ の焼成アルミナを用いた。次に、この処理面に $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末 (粒度10～74 $\mu\text{m}$ 、純度99%) を40wt%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末 (粒度10～74 $\mu\text{m}$ 、純度99%) を60wt%混粉した粉末をプラズマ溶射し、厚さ0.5mmの皮膜を形成した。

【0017】2種以上の溶射材料を混粉してなる溶射材料の熱膨張率は、各々が有する熱膨張率と各々の含有割合の積の総和により求められる。従って、上記のように、熱膨張率が $10 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ である $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ を40wt%、熱膨張率が $15.6 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を60wt%混粉して得られる溶射材料の熱膨張率は $13.95 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ となる。本実施例に用いられたNi系合金の熱膨張率は $14.0 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ であり、溶射材料とNi系合金の熱膨張率の差をかなり小さくすることができた。

【0018】混粉材料は本実施例に限らず、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を50wt%、 $\text{FeO}$ を50wt%混粉することによっても、Ni系合金の熱膨張率 $14.0 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ に近い値を有する溶射材料が得られる。また、本実施例では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ を混粉させたが、これに限らず、耐熱性を有し、酸化鉄と混粉することで被溶射材の熱膨張率に近似させることができるセラミックであれば何でもよく、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等があげられる。一方のテストピースの皮膜の外

部および内部を実施例1と同様に観察したところ、亀裂等の不具合は認められず、良好な皮膜であることが確認された。そして、実施例1と同様の条件で、もう一方のテストピースを用いて熱サイクル試験を行った。その結果を図1に示す。

(比較例2)  $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末の混粉の代わりに、 $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末を用いること以外は実施例1と同様にして、2個のNi合金製のテストピースの頂面のそれぞれに $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ の皮膜を形成した。一方のテストピースの皮膜の外部および内部を実施例1と同様に観察したところ、亀裂等の不具合は認められず、良好な皮膜であることが確認された。そして、実施例1と同じ条件で、もう一方のテストピースを用いて熱サイクル試験を行った。その結果を図1に示す。

【0019】図1からわかるように、実施例4のテストピース上の皮膜は、500サイクルでも剥離しなかったのに対し、比較例2の皮膜は90サイクルで剥離してしまった。これより、従来用いられていた、 $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ より、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を60wt%、残部が $\text{ZrO}_2$ -8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ からなる溶射材料を溶射して形成する皮膜の方が、加熱-冷却を繰り返す条件下で、Ni系合金との優れた接着力を示すことが確認された。

(実施例5) アルミニウム合金 (Al-12wt%Si) で形状が直径80mmのピストンを製造し、頂面にショットブラスト処理を施した。ブラスト材には直径が1200～1400 $\mu\text{m}$ の焼成アルミナを用いた。次に、この処理面にNi-Cr-Al (Ni-20wt%Cr-5.0wt%Al) 粉末をプラズマ溶射し、厚さ0.1mmの皮膜を形成した。次にこの上に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末をプラズマ溶射し、厚さ0.5mmの皮膜を形成した。Ni-Cr-Alの熱膨張率は $15.0 \times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$

て、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の熱膨張率は  $16.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  と互いの熱膨張率が近似しているため、溶射材料は混粉することなく、 $100\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を用いた。

【0020】このようにして製造されたピストンを排気量  $2200\text{cc}$  の4気筒ディーゼルエンジンに組み込み、[過給圧  $650\text{mmHg}$ ,  $400\text{rpm}$ : 6分] → [アイドル: 1分] → [停止: 1分] → [アイドル: 1分] を1サイクルとして、このサイクルを繰り返すことにより、実機耐久評価を行った。その結果を表3に示す。

耐久時間 (Hr)	50	100	150	200	250	700
実施例 5	○	○	○	○	○	○
比較例 3	○	△	△	×	—	—

○: 異常なし      △: 亀裂有り      ×: 剥離

【0022】(比較例3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を用いる代わりに  $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  粉末を用いること以外は、実施例5と同様にしてピストンを製造した。

【0023】製造されたピストンを実施例5と同様な条件により、実機耐久評価を行い、その結果を表3に示す。表3より明らかであるように、比較例3のピストンが評価途中で皮膜が剥離してしまったのに対し、実施例5のピストンは700時間後も良好な状態であった。

【0024】 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  の単体での熱伝導率は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が約  $10\text{W/mK}$ 、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  が約  $1\text{W/mK}$  と、断熱性は、はるかに  $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  の方が優れる。しかし、実機耐久評価終了後、それぞれのピストンより皮膜を強制的に剥離させ、アルミニウム合金を露出させ、その露出したアルミニウム合金の上面の最高到達温度を測定した結果、実施例5のピストン、比較例3のピストンのいずれも  $250^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$  であり、差異は認められなかった。これは、実施例1～3にて測定してわかっているように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の溶射皮膜は、多くの気孔が存在しており、この気孔の熱伝導率が小さいため、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  自身の高い熱伝導率に影響されずに、 $\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  と同等の低い熱伝導率を示すと考えられる。尚、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のみならず、 $\text{FeO}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  についても同等の結果が得られることが確認されている。

(実施例6)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粉末混合比を種々に設定し、皮膜強度との関係について調査した結果を図2に示す。尚、溶射条件は、プラズマ溶射 ( $70\text{kw}$ ) を用い、溶射距離  $130\text{mm}$  とした。図2より、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の混合率を変えることにより、皮膜強度が変化

す。尚、本実施例ではアルミニウム合金と、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の溶射皮膜の間に  $\text{Ni-Cr-Al}$  粉末を溶射させているが、これは、アルミニウム合金と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の溶射皮膜の熱膨張率の差を緩和させるためであり、一般的に用いられるものとして、他には、 $\text{Ni-Cr}$ 、 $\text{Ni-Al}$ 、 $\text{Co-Cr}$  等がある。

【0021】

【表3】

することが明らかになった。皮膜強度は一般に、 $20\text{MPa}$  以上であることが必要とされるが、図2より、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の混合率が  $16\text{wt}\%$  以上  $25\text{wt}\%$  未満では  $20\text{MPa}$  以上の皮膜強度が得られないことがわかる。

【0025】酸化鉄 ( $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は、他のセラミックとの反応性に非常に優れる一方、同一粒子間の反応性は、他のセラミックの同一粒子間の反応性と比較すると劣るという特徴を有している。

【0026】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $25\text{wt}\%$  以上含むセラミックからなる溶射材料を溶射した場合、前述したように、酸化鉄である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は粒子間の反応性が劣るため、粒子間には数ミクロン程度の大きさのクラックや、未結合部が存在することになる。しかし、これらは、皮膜強度に何ら悪影響を与えることなく、むしろ、皮膜が膨張する際の変形量を調整するという良い効果をもたらす。そして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と接している  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と反応し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の界面に  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  を生成する。この、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とは結晶構造の異なる  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の生成により体積変化が起こるため、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が基点となって、クラックが発生する。しかしこのクラックは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が隣接してなる部分にみられる、数ミクロン程度のクラック、および未結合部分で、その進展が止められてしまう。従って、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $25\text{wt}\%$  以上含むセラミックからなる溶射材料を溶射することにより得られる皮膜は、強い皮膜強度を有すると考えられる。

【0027】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $16\text{wt}\%$  以上  $25\text{wt}\%$  未満含むセラミックからなる溶射材料を溶

射した場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の周囲を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が覆い、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の間に、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  が反応により生成される。この、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とは結晶構造の異なる  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の生成に伴って、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の界面に体積変化が生じ、良好な状態で密着している  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子内に大きなクラックを発生させるために、皮膜強度が低下すると考えられる。

【0028】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 15 wt% 未満含むセラミックからなる溶射材料を溶射した場合、皮膜内のほとんどを、同一材料粒子間の反応性に優れるセラミックである  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が占めるため、粒子間の密着性に優れた皮膜となり、強い皮膜強度を有すると考えられる。しかし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を溶射材料中に 20 wt% 未満含有させただけでは、本来の高い熱膨張率は期待できないため、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、皮膜中に 20 wt% 以上含まれることが必要となる。もちろん  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のみならず、他の高い熱膨張率を有する  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  も同じことが言える。

【0029】本実施例では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の場合について述べたが、これに限らず、他の酸化鉄 ( $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) もしくは、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を種々に混合したものと他のセラミックについても、同様の結果が得られることが確認されている。以上のことから、高い熱膨張率を備え、かつ、\*

\* 20 MPa 以上の皮膜強度を得るためには、溶射材料中に、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の一種以上を含ませ、その総含有量を 25 wt% 以上にすることが必要となる。さらに好ましくは、28 wt% 以上含有させることにより、30 MPa 以上の皮膜強度を得ることができる。

【0030】本発明の溶射材料は、断熱性を必要とするあらゆる金属製部材に溶射することができるが、特に内燃機関の燃焼室のピストン頂面に溶射することにより得られる、ピストン頂面の断熱性の向上の効果は大きい。

【0031】

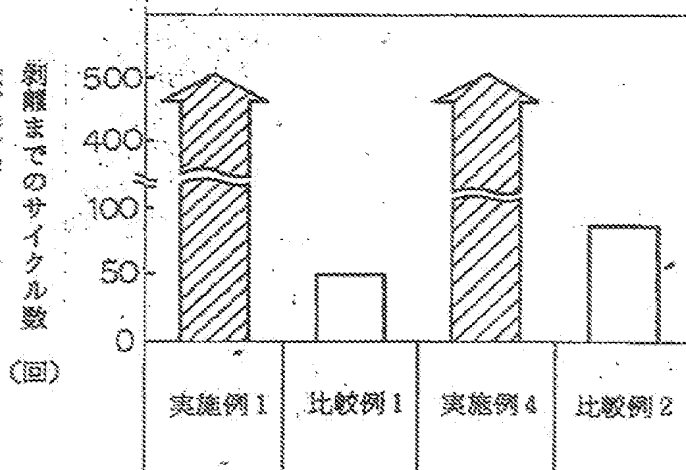
【発明の効果】本発明の溶射材料は、母材との熱膨張率の差が小さいため、加熱-冷却を繰り返す条件下においても、母材からの溶射皮膜の剥離が起きにくい。また、溶射の場合、製品コストに占める材料費の割合は高い。 $\text{ZrO}_2$  粉末は一般に 1000 円～2000 円/kg であり、一般の溶射粉末に比べ極めて高価である。これに対し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等の酸化鉄は安価であり、100 円/kg の物も存在する。これらのことより、本発明は溶射にかかるコストを半減以下にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 熱サイクル試験の結果、皮膜が被溶射部材から剥離してしまうまでのサイクル数を表したグラフ。

【図2】  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に含有する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の量を種々に変えた場合の皮膜強度を示すグラフ。

【図1】



【図2】

